

平成25年度広域科学教科教育学研究経費 報告書

研究課題 「過酸化水素分解反応を利用した物理化学的考察に関する基礎検討」

研究代表者 : 國仙久雄

研究メンバー : 生尾 光

1. 緒言

本申請で扱う鉄イオンを触媒とした過酸化水素分解反応速度に関する内容は高等学校「化学」で「発展」に含まれ、必ずしも全ての教科書で取り上げられない内容である。しかしながら、この化学反応を利用した実験を行うことで、化学を学習する際に重要な化学反応に関する物理化学的実験と思考法の獲得に関するプログラムの開発が可能となる。この実験プログラムを履修した学生は、化学反応に関する安全な実験技術と関連する様々な知識を用いる総合的思考能力を身につけることができると思われる。

本プログラムは比較的安全な過酸化水素の分解反応を用いるが、内容は実験技術の向上、化学反応に関する実験法、化学物質測定法など多岐にわたり、化学を専門とする学生の関連事項の理解を助けると考えられる。また、化学を専門としない学生に対しても、化学反応に関する知識の獲得を容易にすると考えている。化学を履修した学生においても、溶液中の反応に関与しない電解質の影響は、高等学校では取り上げられることは無いが、高等学校で履修できる身近な実験を用いて実感することができる。

電解質水溶液の性質については長年研究が重ねられており、なかでも電解質溶液論において、イオン間相互関係の理論、イオン強度と活量係数に関する式が示されていることは周知のことである。

たとえば、一般的に言われる Debye-Hückel の式 ((1) 式) は希薄電解質水溶液にのみ対応するとされている。

$$\text{Debye-Hückelの式: } \log \gamma_{\pm} = \frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1+B a\sqrt{I}} \cdot \cdot \cdot (1)$$

この式の I はイオン強度である。活量係数 γ は比例定数 A と B と、陰陽イオンの電荷の積 Z_+Z_- 、およびイオン強度 I に比例することを示している。

イオン強度は以下の式で表される

$$\text{イオン強度}(I = \frac{1}{2} \sum_i^n c_i z_i^2)$$

この式は極限法則ともいわれるが、質量モル濃度が非常に低いところでの活量係数の実験値と理論値が一致するのに対して、それ以上の質量モル濃度では理論値からのずれが大きくなりこの近似が低濃度のところでしか成り立たないとされている。

長年の研究において、溶液のイオン強度は高すぎて上記の式が成り立たない場合においても、以下の式に示す拡張 Debye-Hückel 理論を用いて活量係数を求めることができると明らかにされた。が、この拡張 Debye-Hückel 則も質量モル濃度の広い範囲にわたって実験と一致するが質量モル濃度がより高くなると成り立たなくなるといわれている。

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} - \frac{h}{\nu} \log a_w - \log[1 + 0.001M_w(\nu - h)m]$$

a : イオンの最近接距離 h : 水和数 a_w : 水の活量

m : 電解質の重量モル濃度

M_w : 水の分子量 ν : 電解質 1 モルから生じるイオンのモル数

従って、高濃度電解質の存在下において活量係数を正確に測定することは難しいことがわかる。同時にこの理論では、非電解質は電解質水溶液中において、活量係数の変化や静電的相互作用もなく、反応速度は変化しないと考えている。後に詳細に記述するが、この実験で得られる反応速度の変化は溶液中の鉄イオンの活量変化に比例すると考えられる。今回は、特に高濃度電解質水溶液中の鉄イオンを触媒とした過酸化水素分解反応の反応速度の変化を簡単に測定する方法の開発とともに、この挙動を理論的に考えるための学習プログラムの開発を行う。

本年度は過酸化水素分解反応速度実験において、 Fe^{3+} 濃度と分解速度、溶液の pH と分解速度および電解質濃度と分解速度の影響を吸光光度法を用いた過酸化水素濃度の測定によって検討した。¹⁻⁴⁾

2. 実験

2-1 試薬

四塩化チタン溶液($1.0 \times 10^{-3} \text{M}$)は、 0.133M 四塩化チタン 0.75cm^3 に 0.1M の HCl 溶液を加えて 100cm^3 に調整した。PAPS 溶液($1.0 \times 10^{-3} \text{M}$)は市販の PAPS \cdot 2Na 0.100g を水に溶かし 162cm^3 にした。Ti-PAPS 試薬($1 \times 10^{-3} \text{M}$)は $1 \times 10^{-3} \text{M}$ 四塩化チタン(約 0.1M HCl 含有)と $1 \times 10^{-3} \text{M}$ PAPS をそれぞれ 30cm^3 を混合し、水を加えて 100cm^3 とした。硝酸カリウムは市販のものを再結晶した後用いた。尿素は市販のものをを用いた。リン酸緩衝液は、 0.067M リン酸カリウム水溶液と 0.067M リン酸二ナトリウム水溶液を 2 : 3 で混合して調整した。過酸化水素は市販品をアンチピリン法で濃度を測定した後、各濃度の過酸化水素溶液とした。 1M 水酸化カリウムは水酸化カリウム 5.611g に水を加えて 100cm^3 に調整した。 1M 硝酸は 69% 硝酸 6.43cm^3 に水を加えて 100cm^3 にした。

2-2. 過酸化水素分解反応速度の測定

使用する器具は必ず本実験で用いる器具専用の洗剤槽に 1 日つけた後洗浄し、硝酸槽に 2~3 時間浸漬洗浄したものをを用いた。

過酸化水素分解反応実験条件をスキーム 1 に示す。

$1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 過酸化水素の溶液から一定量をピペットで採集し、 100cm^3 メスフラスコに採り、 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 過酸化水素水溶液とした。その溶液を 10cm^3 ピペットで採取し、 100cm^3 メスフラスコに入れ、硝酸カリウムを加えて液量を調整した。pH は、 1M 水酸化カリウム水溶液、 1M 硝酸水溶液で調整した。温度 $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ で 1M 過酸化水素水溶液と電解質または非電解質を混合した直後の pH はガラス電極を用いて測定した。pH を 2.95 に調整の後、ビーカーに移し、恒温槽内で 25°C 一定にした。その後、 $2.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 硝酸鉄(III)を 10cm^3 ビーカーに加えて反応を開始した。0. 10. 20. 30. 40. 50 分ごとにビーカーの試薬を 0.1cm^3 採取し 5cm^3 Ti-PAPS 試薬の入った 50cm^3 メスフラスコへ加え、その後リン酸緩衝液 35cm^3 を加えた後、イオン交換水で液量が 50cm^3 になるように調整した。一定時間置き、吸光光度のピークの値を測定し、反応速度係数を求めた。

試料溶液

・過酸化水素 : 9.1×10^{-3} M

・鉄(Ⅲ)イオン

硝酸第二鉄(Ⅲ) : $4.5 \times 10^{-3} \sim 9.1 \times 10^{-2}$ M

・イオン強度調整剤

硝酸リチウム : $2.3 \times 10^{-2} \sim 3.6$ M

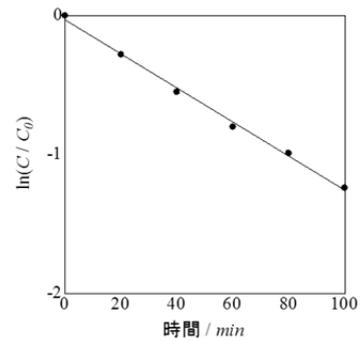
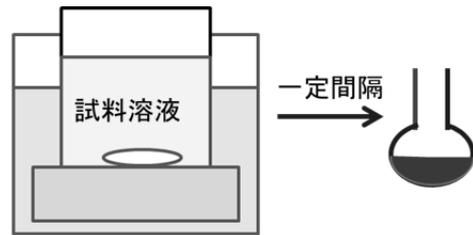
硝酸ナトリウム : $9.1 \times 10^{-2} \sim 4.6$ M

硝酸カリウム : $4.6 \times 10^{-2} \sim 2.7$ M

pH: 2.95

反応温度: 298 ± 0.1 K

過酸化水素濃度は吸光度法にて測定¹⁾



0.18M鉄(Ⅲ)イオンによる
0.46M硝酸ナトリウム共存下の
過酸化水素分解反応

スキーム 1 過酸化水素分解反応実験条件

3. 結果

3-1. 過酸化水素濃度測定法

過酸化水素イオン濃度は酸化還元滴定法¹⁻²⁾や有色のチタン錯体への過酸化水素分子付加反応を利用した吸光光度法³⁾、これらの測定法を比較検討した。酸化還元滴定法および吸光光度法のどちらも十分な精度で見かけの反応速度係数を得ることができた。

酸化還元滴定法のデメリットは、①時間が掛かる、②滴定実験にある程度の慣れが必要である、③滴定の際に個人差が認められる等がある。特に大学 1 年生を対象とした場合、②および③の項目はできる限り排除する必要がある。

一方、①用意する試薬が安価である、②用意する器具が安価であるなどのメリットもある。

吸光光度法は、酸化還元滴定法の逆で、慣れをそれほど必要とせずに迅速に誰でも測定可能であるが、使用する器具や試薬が高価である。

本研究では、分解反応を利用した物理化学的考察に関する検討であるので、できる限り実験スキルの低い学生の参加を可能とするため、費用などを考えずに、容易にデータの得られる吸光光度法を選択した。

3.2 反応速度に対する pH の影響

溶液の pH と反応速度の変化を図 1 に示す。pH の変化に伴い、反応速度係数が大きく変化することがわかった。このため、pH を 2.95 にそろえることで、分解反応への pH の影響を排除した。また、触媒として硝酸鉄(III)を加え、過酸化水素分解反応を行った後の溶液を、ガラス電極を用いて pH を測定したが、大きな pH の変動は起こらなかった。このことから、反応の前後での pH の大幅な変化は見られず、反応前の pH を一定に制御すれば、分解反応速度に対する pH の影響を排除することができることがわかった。

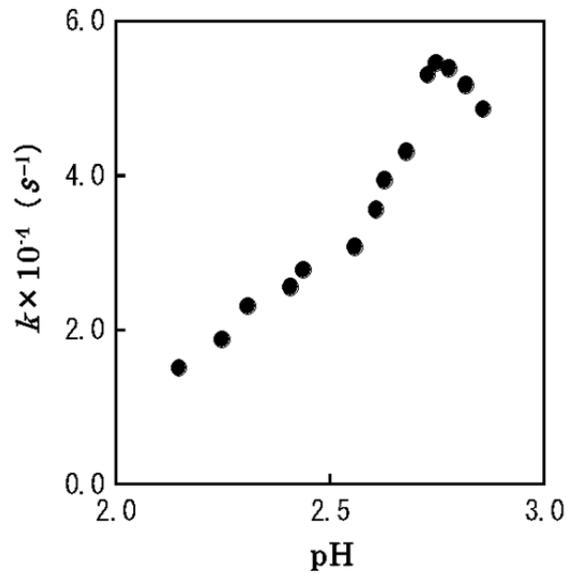


図1 反応速度係数と溶液の pH の関係

3-3. 過酸化水素の分解反応速度に対する触媒濃度の影響

過酸化水素分解反応における鉄イオン濃度と速度係数の関係を図2に示す。

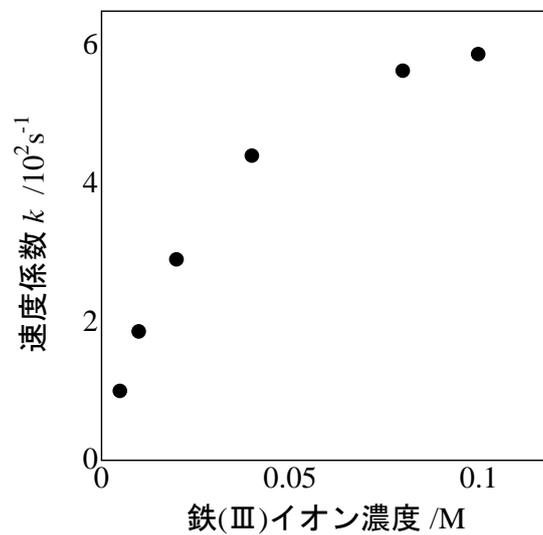


図2 反応速度係数と鉄(III)イオン濃度の関係

過酸化水素: $9.1 \times 10^{-3} \text{ M}$, 硝酸ナトリウム: $9.1 \times 10^{-3} \text{ M}$,
pH: 2.95, 反応温度: $298 \pm 0.1 \text{ K}$

溶液中の Fe^{3+} の濃度の増加と共に、分解速度係数も増加することがわかる。この結果から、 Fe^{3+} の活量の増加に伴って、速度係数も大きくなることがわかる。本実験では、 Fe^{3+} の濃度として $1.8 \times 10^{-2} \text{M}$ を選択した。

3-4 電解質濃度と分解反応速度

反応に関与しない電解質濃度を変化させた際の過酸化水素濃度の経時変化例を図3、4、5に示す。図3は電解質として硝酸リチウム、図4は電解質として硝酸ナトリウム、図5は電解質として硝酸カリウムを用いた際の過酸化水素濃度の経時変化で、このグラフの傾きが見かけの速度係数である。

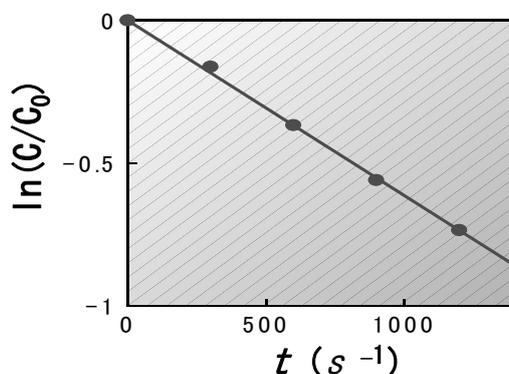


図3 硝酸リチウムを用いた際の過酸化水素濃度の経時変化

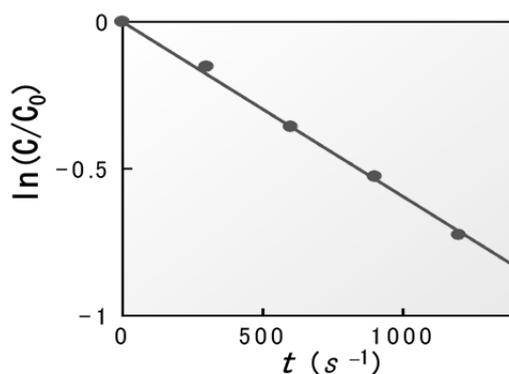


図4 硝酸ナトリウムを用いた際の過酸化水素濃度の経時変化

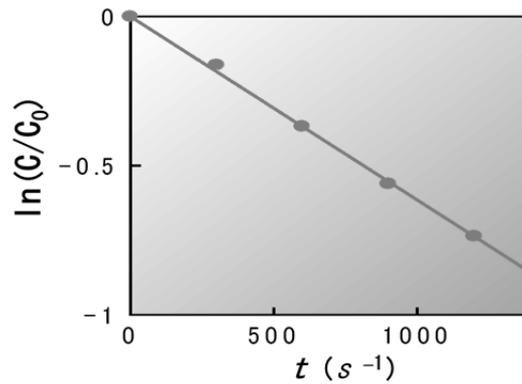
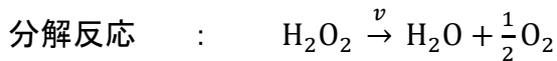


図5 硝酸カリウムを用いた際の過酸化水素濃度の経時変化

このようにして、硝酸塩の濃度と過酸化水素分解における見かけの速度係数を得た。得られた、電解質濃度と見かけの速度係数の関係を図6に示す。

過酸化水素の分解反応式は以下のものである。



この際の分解反応速度式は以下のように表すことができる。

$$\text{反応速度式} \quad : \quad v = k a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

この式で v は反応速度、 k は反応速度係数で一定の値を示す、 $a_{\text{Fe}^{3+}}$ は Fe^{3+} の活量、 $a_{\text{H}_2\text{O}_2}$ は過酸化水素の活量で、非電解質であるので一定の値と考えられる。図3の様に反応に関与しない電解質濃度の変化に伴って見かけの反応速度係数が変化するのは $a_{\text{Fe}^{3+}}$ が変化しているからと考えられる。 $a_{\text{Fe}^{3+}}$ は以下の式で表されるように、溶液中の Fe^{3+} のモル濃度と活量係数 $\gamma_{\text{Fe}^{3+}}$ の積で表される。

$$a_{\text{Fe}^{3+}} = \gamma_{\text{Fe}^{3+}} [\text{Fe}^{3+}]$$

反応速度式($v = k a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}_2}$)において、 v 、 k 、 $[\text{Fe}^{3+}]$ および $a_{\text{H}_2\text{O}_2}$ は溶液の電解質濃度の関わらず、一定の値となる。従って、分解反応速度は

$$v \propto \gamma_{\text{Fe}^{3+}}$$

の式のような関係になる。従って、一定濃度の Fe^{3+} を含む電解質溶液において、反応速度の変化は、 Fe^{3+} の濃度は変化しないがその活量係数が変化したことを表している。

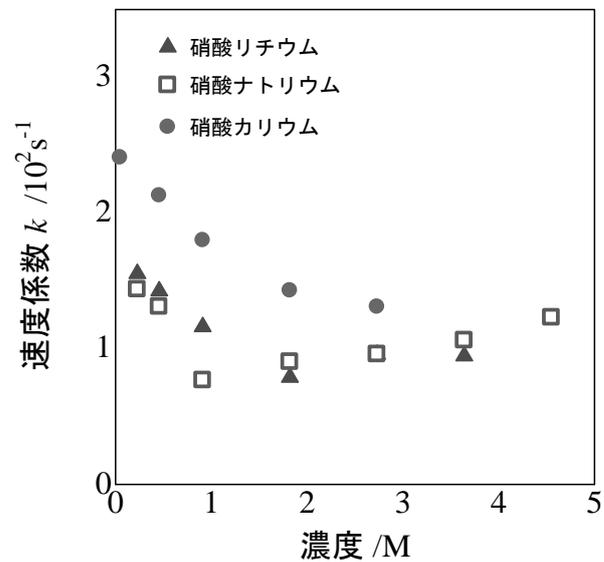


図6 : 反応速度係数と電解質濃度

過酸化水素: $9.1 \times 10^{-3} \text{ M}$, 硝酸第二鉄(Ⅲ): $1.8 \times 10^{-2} \text{ M}$
 pH: 2.95 反応温度: $298 \pm 0.1 \text{ K}$

図6から、リチウム、ナトリウムおよびカリウムの硝酸塩の濃度の増加に伴って見かけの速度係数は減少の後に増加する傾向が見られる。一方、電解質自身の電解質濃度の変化とその活量変化を図7に示す。

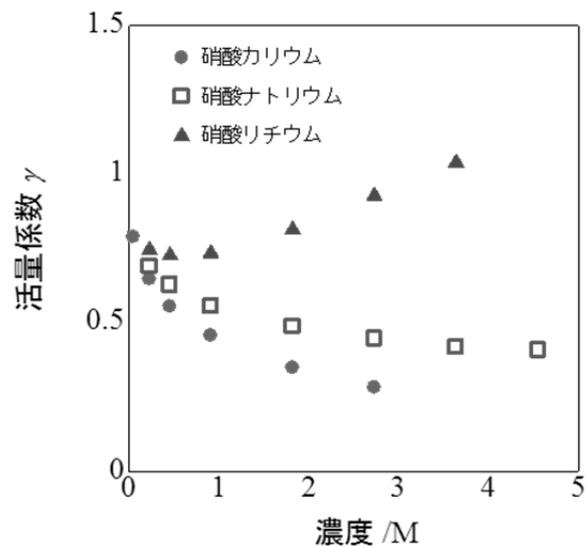


図 7 : 活量係数と濃度²⁾

R.A. Robinson, R.H Stokes, "Electrolyte Solutions",
pp.491-503, Butterworths(1959)

図 6 と図 7 を比較すると、電解質濃度の低い領域で見かけの速度係数と電解質自身の活量係数は良い相関が見られる。この関係の理論的考察は今後の課題である。

3-5. 実験最適条件の検討

以上の結果から、過酸化水素分解反応を用いた電解質溶液の見かけの速度係数変化を利用した、物理化学的考察に関する実験条件を決定することができる。すなわちスキーム 1 に示す実験条件で行うことで、図 6 の結果が得られることがわかった。

4. まとめ

本年度に行ったプロジェクトの成果は以下の通りである。

平成25年度は触媒を用いた過酸化水素分解反応を学生実験に適用する際に必要な実験条件の詳細な検討を行った。これにより、安全で精度良い実験結果を得ることができる実験条件の最適化を行った。具体的には以下の項目を行った。

①過酸化水素濃度の測定

過酸化水素濃度の測定法は以下の項目②から④を検討する際に必要な基本事項であった。濃度測定法として酸化還元反応を利用した過マンガン酸カリウムを用いた滴定法と、チタンと色素との有色錯体を用いた吸光光度測定法があり、本申請では両手法についてそれぞれ最適実験条件を検討した。その結果、酸化還元滴定法も吸光光度法も反応速度を測定するために十分な精度が得られることがわかった。吸光光度法はデータを得るための時間が短く、実験技術のスキルも滴定法と比較してそれほど必要ないことがわかった。従って、吸光光度法を以下に示す項目②から④を検討する際に用いた。

②触媒反応による反応速度の測定

検討を要する実験条件は溶液調整に関わる事項と反応速度測定時間に関する事項である。溶液調整に関しては、必要溶液量、過酸化水素濃度、触媒濃度、および反応容器、反応温度である。反応速度に関しては、測定間隔と測定終了時間である。これらの事項を詳細に検討した。その結果、吸光光度法によって過酸化水素濃度の測定を採用した際に、一定温度における鉄イオンを触媒とした過酸化水素の分解反応の速度を学生が精度良く測定できるような実験条件を得ることができた。ここで得られる条件を③および④における実験条件の一部として適用した。

③反応速度の温度変化から活性化エネルギーの測定

検討を要する実験条件は、上記②と同様であるが、ここでは反応温度と分解速度の関係を精度良く得る必要がある。従って、学生が測定できるような反応温度の範囲に関する条件を検討する。これらの事項を詳細に検討した。その結果、アレニウスプロットによる過酸化水素分解反応の活性化エネルギーを精度

良く求める実験条件を得ることができた。この条件は、②の測定条件と同じである。

④反応に関与しない共存電解質による反応速度変化の測定

検討を要する実験条件は、上記②と同様であるが、新たに共存電解質濃度と分解反応速度に関する実験条件を詳細に検討した。すなわち共存する電解質の選択とその濃度における、分解反応速度を検討した。これらの事項を検討結果、分解反応溶液の電解質濃度を変化させて反応速度を測定する実験において、学生が再現性よく反応速度の変化を観測できる実験条件を得ることができた。

平成 25 年度は、本実験教材を実際の学生実験に用いるための最適な条件設定を行うことができた。26 年度は、学生実験を実施することによって、溶液科学的思考の達成度の検証をおこなう。

参考文献

- 1) W.G. Barb, J.H. Baxendale, K.R. Hargrave, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 591 (1951)
- 2) J.H. Baxendale, *Advances in catalysis IV*, **31** (1952)
- 3) 松原チヨ, 高村喜代子, *BUNSEKI KAGAKU*, **38**, pp.72-73 (1988)
- 4) M. Honda, H. Toshima, *KUSIRO RONSHU*, **21**, 77 (1989)